



TITLE:

# Study on Ammonia Utilization and Alternative Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Ahmed, Fathi Salem Molouk

---

CITATION:

Ahmed, Fathi Salem Molouk. Study on Ammonia Utilization and Alternative Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19729>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により本文は2018-07-15に公開

|   |  |    |                          |
|---|--|----|--------------------------|
| 京都大学  | 博士（工 学）  | 氏名 | Ahmed Fathi Salem Molouk |
| 論文題目  | Study on Ammonia Utilization and Alternative Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells<br>(固体酸化物形燃料電池におけるアンモニアの利用とアノード代替材料に関する研究) |    |                          |
| (論文内容の要旨)   |  |    |                          |
| <p>アンモニアはエネルギーキャリアとして将来の利用が注目されており、高効率発電が可能な固体酸化物形燃料電池（SOFC）に直接供給する方法が期待されている。本論文はアンモニアを燃料とする SOFC 発電の基本的性質と高出力を可能にするための活性なアノード材料についての知見を得ることを目的としており、5 章から構成される。</p> <p>第 1 章において Ni-イットリア安定化ジルコニア（YSZ）   YSZ   ランタニストロンチウムマンガン酸化物（LSM）から成る電解質支持型 SOFC において、水素、アンモニア、メタン燃料を直接供給した場合の発電性能を比較した。アンモニアを直接供給した場合、Ni-YSZ アノードにおける反応は、アンモニアの H<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> への熱触媒的分解反応と生成した H<sub>2</sub> の電気化学的酸化の 2 段階によって進行することが明らかになった。セル性能は燃料種と温度によって大きな影響を受け、600℃程度では水素が最も反応性が高く、ついでアンモニア、メタンの順となった。アンモニアはメタンよりも Ni-YSZ アノードにおける反応性が高いために、過電圧が低くなった。反応の速度論的解析によって、600℃ではアンモニア濃度の増加とともに反応は促進されるが、水素濃度の増加によって阻害を受ける。一方、850℃程度になると水素による反応阻害効果は小さくなった。</p> <p>第 2 章においては Ni-YSZ と Ni-ガドリニアドープセリア（GDC）の 2 種のサーメットアノードについて SOFC の水素及びアンモニアに対する発電性能を比較した。Ni-YSZ と Ni-GDC のアンモニア分解の触媒活性を比較した結果、Ni-GDC のほうが高い活性を有していることが明らかになった。アンモニアを直接燃料として SOFC に供給した結果、Ni-GDC をアノードとしたほうが高い性能が得られた。希薄アンモニアを供給して発電における限界電流を比較した結果、Ni-GDC 電極上のほうが Ni-YSZ よりもアンモニア分解が進行しやすく、より高濃度の水素が生成していることが明らかになった。アノード材料表面の塩基性を測定したところ Ni-GDC において Ni-YSZ より多くの塩基点が存在しており、これが高いアンモニア分解活性をもたらしたと考えられる。さらに、Ni-GDC アノードを硝酸グリシン燃焼法により調製することによって、Ni の焼結が抑制されさらに高い性能を発揮することができた。</p> <p>第 3 章において Ni-GDC のさらなる高活性化のために Pd, Ru, Rh, Mo, Fe, Ir などの金属触媒成分の添加効果を検討した。Ru を添加した Ni-GDC 触媒は金属添加 Ni-GDC の中で最も高いアンモニア分解触媒活性を示したことから、Ru 添加 Ni-GDC アノードを硝酸塩からの浸透法によって調製した。水素による発電では Ru 添加 Ni-GDC アノードは Ni-GDC、Fe 添加 Ni-GDC アノードと比較して、若干、高い性能を示した。アンモニアを燃料とした場合も</p> |  |    |                          |

|  |         |    |                          |
|--|---------|----|--------------------------|
| 京都大学   | 博士（工 学） | 氏名 | Ahmed Fathi Salem Molouk |
| <p>1000℃の高温の作動では Ru 添加 Ni-GDC の優位性はわずかであったが、600℃では大きな促進効果が現われ、無添加や Fe 添加の場合に比較して高い活性と低い分極性能を示した。Ru による促進効果は繰り返し Ru を浸透させて含有量を増やすことによってさらに高めることができた。このように Ru 添加 Ni-GDC アノードはアンモニアを直接供給する SOFC に極めて有効であり高い開回路電圧と低い分極特性を達成できることが示された。</p> <p>第 4 章ではプロトン伝導体である <math>\text{BaCe}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}</math> (BCY25) のアンモニア燃料電池への使用について検討した。プロトン伝導体を用いることによって燃料が生成水によって希釈されることなく高い発電効率が期待できる。<math>\text{Ni-BaCe}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}</math> (BCY25) をアンモニア分解触媒として有効性を検討したところ、Ni-YSZ や Ni-GDC よりも高いアンモニア分解活性を示すことが明らかとなった。また、Ni-BCY25 におけるアンモニア分解活性に及ぼす水蒸気と水素による阻害効果を確認した。さらに、<math>\text{BaCe}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}</math> (BCY10)電解質及び Ni-BCY25 アノードから成る電解質支持型セルを作製し、550–650℃ で水素及びアンモニアを燃料として発電実験を行い、Ni-BCY25 のアンモニアを燃料とする SOFC 用アノードとしての有効性を確認した。またアノード支持型セルにおいて <math>\text{Ni-BCY25 BCY10 Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}</math> で構成されるアノード支持型セルを用いて 650℃で 216 mW cm<sup>-2</sup> の出力密度を達成した。</p> <p>第 5 章においては Ni-YSZ アノードの直接アンモニア SOFC における化学的及び構造的安定性について検討した。アンモニアによる発電中 600℃において <math>\text{Ni}_3\text{N}</math> の生成を確認した。このようにアンモニアへの暴露によって Ni は部分的に窒化され、Ni 表面が粗雑な構造へと変化した。このような微構造変化にともなってアノード支持型セルの微構造が一部損傷を受け性能の大幅な低下を招くことを明らかにした。</p> |         |    |                          |

## (論文審査の結果の要旨)

本論文はアンモニアを直接燃料とする固体酸化物形燃料電池 (SOFC) に注目し、その基礎的な挙動と、発電の機構、高活性な燃料極及び SOFC の安定性などについて検討したものである。この結果活性な Ni-サーメットアノードを提案し、アンモニア SOFC の有効性を明らかにしたものである。これらの成果は以下にまとめられる。

(1) 直接アンモニアを供給した場合の Ni-サーメットアノード上での反応は 2 段階で進行しすることを明らかにした。まず、アンモニアは Ni 上で熱触媒的に  $N_2$  と  $H_2$  に分解し、生成した  $H_2$  が電気化学的に酸化される過程となる。Ni-イットリア安定化ジルコニア (YSZ) | YSZ | ランタニウムストロンチウムマンガン酸化物 (LSM) で構成される SOFC を用いて水素、アンモニア、メタンを供給して発電性能を 500-800℃ の温度領域で比較した。比較的低温領域においてアンモニアはメタンよりも高い反応性を示し、高い発電出力を達成することが示された。

(2) Ni-ガドリニアドープセリア (GDC) は Ni-YSZ よりも高いアンモニア分解活性を有しており、このアノードを用いることによって、アンモニアを燃料とする SOFC においても高い出力が得られることを明らかにした。さらに Ni-GDC に Ru を浸漬法によって添加することによって、さらにアンモニア分解活性が向上させることができ、Ru 添加 Ni-GDC をアノードとする SOFC は特に低温においてアンモニア燃料に対して極めて有効であることを見出した。また、酸素イオン伝導体である YSZ 以外にも、プロトン伝導性固体電解質である  $BaCe_{0.75}Y_{0.25}O_{3-\delta}$  (BCY25) をサーメット成分とした Ni-BCY25 をアノードとしてプロトン伝導体を電解質とするアンモニア SOFC の発電実験にも成功している。

(3) 直接アンモニア SOFC の安定性について検討した結果、アンモニアが完全には分解しない 500-600℃ の低温度領域において、Ni-YSZ アノードはアンモニア、水蒸気、 $N_2$ 、 $H_2$  の混合気体にさらされる。そのような条件において Ni の部分的な窒化が進行しセルの劣化が進行することを明らかにした。特にアノード支持型の薄膜燃料電池では Ni の窒化により微構造、体積変化が進行するために電解質膜の損傷が進行する場合があることを指摘した。

本論文は、アンモニアを燃料とする固体酸化物形燃料電池について、電極材料の電気化学特性を明らかとしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 2 月 12 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日: 2016 年 3 月 23 日以降